

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)[Generate Collection](#)[Print](#)

L2: Entry 1 of 2

File: JPAB

Feb 7, 1997

PUB-NO: JP409034130A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09034130 A

TITLE: REMOVING METHOD FOR RESIST AND ADHESIVE SHEET USED THEREFOR

PUBN-DATE: February 7, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

YAMAMOTO, TAKAYUKI

MATSUMURA, TAKESHI

KIHARA, YASUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NITTO DENKO CORP

APPL-NO: JP07206471

APPL-DATE: July 19, 1995

INT-CL (IPC): G03 F 7/34; C09 J 7/02; H01 L 21/027; C09 J 5/00; C09 J 5/00; C09 J 5/00; H05 K 3/22

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily and accurately remove a resist material which has become unnecessary on an article irrespective of alteration in property on the surface layer by setting the elastic modulus of an adhesive layer to a specified value or higher when the layer is peeled.

SOLUTION: An adhesive layer is formed on a product where a resist pattern is present, and the adhesive layer is peeled together with the resist material to remove the resist. In this method, the elastic modulus of the adhesive layer is set to $\geq 1\text{kg/mm}^2$ when the layer is peeled. The adhesive used may be a nonhardening type or a hardening type. It is preferable that when a nonhardening type is used, the elastic modulus of the adhesive itself is $\geq 1\text{kg/mm}^2$, preferably 1 to 1000kg/mm^2 , and that when a hardening type is used, the elastic modulus of the layer at least after hardened is $>1\text{kg/mm}^2$, preferably 1 to 1000kg/mm^2 . In any case, by specifying the elastic modulus of the adhesive, good result can be obtd. when the adhesive with the resist is peeled together.

COPYRIGHT: (C)1997, JPO

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-34130

(43)公開日 平成9年(1997)2月7日

| (51)Int.Cl ⁶ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|-------------------------|-------|--------|-------------|--------|
| G 03 F 7/34 | | | G 03 F 7/34 | |
| C 09 J 7/02 | J J R | | C 09 J 7/02 | J J R |
| H 01 L 21/027 | | | 5/00 | J G L |
| // C 09 J 5/00 | J G L | | | J G T |
| | J G T | | | J H B |

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全5頁) 最終頁に続く

| | | |
|----------|-----------------|---|
| (21)出願番号 | 特願平7-206471 | (71)出願人 000003964 日東电工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 |
| (22)出願日 | 平成7年(1995)7月19日 | (72)発明者 山本 孝幸 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 电工株式会社内 |
| | | (72)発明者 松村 健 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 电工株式会社内 |
| | | (72)発明者 木原 康夫 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 电工株式会社内 |
| | | (74)代理人 弁理士 井▲ぎ▼元 邦夫 |

(54)【発明の名称】 レジストの除去方法とこれに用いる接着シート類

(57)【要約】

【目的】 半導体の製造や回路の作製などにおいて、半導体基板などの物品上の不要となつたレジスト材を、イオン注入による表面層の変質などに左右されることなく、簡単かつ確実に除去する。

【構成】 レジストパターンが存在する物品上に、接着剤からなる層を設け、この層とレジスト材とを一体に剥離するにあたり、接着剤からなる層の弾性率を上記の剥離時において 1kg/mm^2 以上に設定する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 レジストパターンが存在する物品上に、接着剤からなる層を設け、この層とレジスト材とを一体に剥離するレジストの除去方法において、接着剤からなる層の弾性率を上記の剥離時において 1Kg/mm^2 以上に設定したことを特徴とするレジストの除去方法。

【請求項2】 基材上に非硬化型の接着剤からなる層を設けてなり、この層の弾性率が 1Kg/mm^2 以上に設定されていることを特徴とするレジスト除去用の接着シート類。

【請求項3】 基材上に硬化型の接着剤からなる層を設けてなり、この層の硬化後の弾性率が 1Kg/mm^2 以上に設定されていることを特徴とするレジスト除去用の接着シート類。

【請求項4】 基材の弾性率が 1Kg/mm^2 以上である請求項2または請求項3に記載のレジスト除去用の接着シート類。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体、回路、各種プリント基板、各種マスク、リードフレームなどの微細加工部品の製造に際し、半導体基板などの物品上の不要となつたレジスト材を除去する方法と、これに用いる接着シート類に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体のデバイス製造では、ウエハ上にレジスト材を塗布し、通常のフォトプロセスにてレジストパターンからなる画像を形成し、これをマスクとしてエツチングしたのち、不要となつたレジスト材を除去して回路を形成する。つぎの回路を形成するため、再度レジスト材を塗布し、画像形成-エツチング-レジスト材の除去というサイクルを繰り返し行う。各種基板に回路を形成する場合も、レジストパターンの形成後、不要となつたレジスト材を除去する。

【0003】ここで、不要となつたレジスト材の除去は、アツシヤー(灰化手段)や、溶剤(剥離液)などで行われるのが一般的である。しかしながら、レジスト材の除去にアツシヤーを用いると、作業に長時間を要したり、レジスト材中の不純物イオンがウエハに注入されるおそれがあり、好ましくない。また、溶剤を用いると、作業環境を害するという問題があつた。

【0004】そこで、本件出願人は、特開平4-345015号、同5-275324号などの公報において、レジスト材の除去に、シート状やテープ状などの接着シート類を用い、これをレジストパターンの上面に貼り付けたのち、レジスト材と一体に剥離するという方法を提案している。この方法は、レジスト材中の不純物イオンがウエハに注入されたり、作業環境を害するという問題がなく、簡単かつ確実な除去方法として、その実用化が期待されている。

2

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、本発明者らの検討によると、上記の接着シート類を用いる方法では、回路形成に際しAsイオンなどを高ドーズ量で注入し、このイオン注入にてレジストパターンの表面層が変質した場合、接着シート類による剥離性が悪くなり、全面残さず剥離除去することが難しいという問題があつた。

【0006】したがつて、本発明は、物品上の不要となつたレジスト材を、イオン注入による表面層の変質などに左右されることなく、簡単かつ確実に除去する方法と、これに用いる接着シート類を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的に対し、銳意検討した結果、レジスト材上に設ける接着剤からなる層の物性を特定したときに、この層とレジスト材との一体剥離性に好結果が得られ、レジスト材表面層の変質の有無に関係なく、簡単かつ確実に剥離除去できることを知り、本発明を完成するに至つた。

【0008】すなわち、本発明は、レジストパターンが存在する物品上に、接着剤からなる層を設け、この層とレジスト材とを一体に剥離するレジストの除去方法において、接着剤からなる層の弾性率を上記の剥離時において 1Kg/mm^2 以上に設定したことを特徴とするレジストの除去方法に係るものである。

【0009】また、本発明は、上記レジストの除去方法に用いる接着シート類として、基材上に非硬化型の接着剤からなる層を設けてなり、この層の弾性率が 1Kg/mm^2 以上に設定されていることを特徴とするレジスト除去用の接着シート類と、さらに、基材上に硬化型の接着剤からなる層を設けてなり、この層の硬化後の弾性率が 1Kg/mm^2 以上に設定されていることを特徴とするレジスト除去用の接着シート類とに係るものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のレジストの除去方法においては、まず、レジストパターンが存在する物品上に、接着剤からなる層を設ける。この設け方は、接着剤を上記物品上に直接塗布する方式で行つてもよいし、あらかじめ基材上に接着剤からなる層を設けたシート状やテープ状などの接着シート類を作製しておき、この接着シート類を上記物品上に貼り合わせるようにしてよい。

【0011】ここで、用いる接着剤は、非硬化型のものであつても、硬化型のものであつてもよいが、非硬化型のものではそれ自体の弾性率が 1Kg/mm^2 以上、好ましくは $1\sim1,000\text{Kg/mm}^2$ であり、また硬化型のものでは少なくとも硬化後の弾性率が 1Kg/mm^2 以上、好ましくは $1\sim1,000\text{Kg/mm}^2$ であることが必要である。すなわち、非硬化型のものでは硬化処理に供されることなくそのまま剥離処理され、一方硬化型のものでは最終的に硬化処理に供され接着剤全体を硬化させたのち

に剥離処理されるが、いずれの場合も、剥離処理時に、接着剤が上記弹性率を有していることにより、その良好な皮膜強度によつてレジスト材との一体剥離性に好結果を与えるものである。

【0012】なお、上記の弹性率とは、断面積0.5mm²の接着剤を、標準距離10mmとして、23℃の温度下、50mm/分の引張速度で引張試験を行い、応力-歪み曲線を得、初期の傾きから求める方法により、測定される値を意味する。

【0013】接着剤に用いられる接着性ポリマーは、非硬化型のものでは、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、各種天然高分子などの熱可塑性樹脂が挙げられ、平均分子量が1万~100万であるものが好ましく用いられる。分子量が小さすぎると、接着剤の弹性率を前記値に設定しにくく、大きすぎると、シート状などに加工しにくいという難点があり、いずれも好ましくない。また、硬化型の接着剤では、上記の熱可塑性樹脂からなる接着性ポリマーに重合性单量体やオリゴマーを熱ないし光重合開始剤とともに加えてなるものや、尿素樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂が用いられる。

【0014】このような接着剤には、レジスト材への密着性を高めるために、水、溶剤、可塑剤などの添加剤を適宜含ませたものであつてもよい。前記の弹性率は、これらの添加剤を含む接着剤全体としての値として設定される。このような接着剤からなる層を基材上に設けて、本発明の接着シート類とするには、基材として、プラスチックフィルム、プラスチック不織布、プラスチック合繊やガラス繊維などからなるクロス、アルミニウムやステンレスなどからなる金属箔、紙などが用いられる。これら基材の厚さとしては、通常10~500μm程度である。接着剤として光硬化型のものを使用するときは、基材として、とくに紫外線などの光を透過するものが選択使用される。

【0015】本発明の接着シート類には、基材上に非硬化型の接着剤の層を設けたものと、硬化型の接着剤の層を設けたものとがあるが、そのいずれにおいても、基材の弹性率を1kg/mm²以上、好ましくは1~1,000kg/mm²に設定しておくのがよい。このように設定すると、接着剤の層がうまく補強されて、レジスト材との一体剥離性に好結果が得られる。弹性率の測定は、接着剤における前記の測定方法に準ずるものである。

【0016】本発明では、上述のように、レジストパターンが存在する物品上に、接着剤からなる層を設け、必要によりレジスト材と上記層との密着性を良くするため加熱ないし加圧などの手段を付加し、また上記接着剤が硬化型のものであれば加熱ないし光照射による適宜の硬化処理を施す。その後、接着剤からなる層を剥離操作すると、物品上のレジスト材は、この層と一体となつて、

簡単かつ完全に剥離除去される。ここで、上記層が前記弹性率を有し良好な引張強度を示すため、レジスト材の表面層がイオン注入にて変質し硬い層となつていても、このレジスト材を全面残さず剥離除去することが可能である。

【0017】

【実施例】つぎに、本発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。

【0018】実施例1

10 シリコンウエハ(半導体基板)の表面に、ノボラツクとナフトキノンジアジドからなるレジスト材を塗布し、加熱、露光および現像を行い、レジストパターンをウエハの全表面に形成したのち、Asイオンを加速エネルギー80KeVでドーズ量 1×10^{16} ions/cm²の濃度で全面に注入した。

【0019】このシリコンウエハ上のレジストパターンの全面に、ポリビニルアルコール(クラレ社製のゴーセノールNH-26)を蒸留水に10重量%の濃度で溶解した水溶液を、乾燥後の厚さが40μmとなるように塗布し、140℃で5分間乾燥させ、感圧性接着剤の層を形成した。この層の弹性率は1.9kg/mm²であつた。その後、この感圧性接着剤の層を剥離すると、レジスト材が一体に剥離除去された。シリコンウエハの表面を蛍光顕微鏡で観察したところ、ウエハ表面に付着残存するレジスト材は全く認められなかつた。

【0020】実施例2

紫外線硬化性エポキシ樹脂(旭電化社製のKR-400)を、厚さ100μmのポリエチレン不織布からなる基材上に、厚さが40μmとなるように塗布し、硬化型の接着シートを作製した。この接着シートを、実施例1の方法でシリコンウエハ上に形成しつつAsイオンを全面に注入したレジストパターンの全面に、貼り付け、600mJ/cm²の紫外線を照射して、エポキシ樹脂を硬化させた。硬化後の接着剤層の弹性率は8kg/mm²であつた。また、ポリエチレン不織布の弹性率は3kg/mm²であつた。その後、この接着シートを剥離すると、レジスト材が一体に剥離除去された。シリコンウエハの表面を蛍光顕微鏡で観察したところ、ウエハ表面に付着残存するレジスト材は全く認められなかつた。

【0021】実施例3

1リットルの攪拌機付きフラスコに、2-エチルヘキシルアクリレート20g、メチルアクリレート95.5g、アクリル酸34.5g、酢酸エチル225gを仕込み、窒素ガス雰囲気下、60℃に昇温し、重合開始剤としてアソビスイソブチロニトリル0.3gを入れ、8時間重合した。重合率はほぼ100重量%で、得られたポリマーの重量平均分子量は60万であつた。

【0022】このポリマーを含む溶液を感圧性接着剤の溶液とし、これを、厚さが50μmのポリエステルフィルムの上に、乾燥後の厚さが40μmとなるように塗布

し、140°Cで5分間乾燥して、非硬化型の接着シートを作製した。この接着シートの感圧性接着剤からなる層の弾性率は14Kg/mm²、ポリエステルフィルムの弾性率は400Kg/mm²であつた。

【0023】つぎに、この接着シートを、実施例1の方法でシリコンウエハ上に形成しかつAsイオンを全面に注入したレジストパターンの全面に、120°Cで圧着して、貼り付けた。その後、この接着シートを剥離すると、レジスト材が一体に剥離除去された。シリコンウエハの表面を蛍光顕微鏡で観察したところ、ウエハ表面に付着残存するレジスト材は全く認められなかつた。

【0024】実施例4

1リットルの搅拌機付きフラスコに、メチルアクリレート130g、アクリル酸20g、酢酸エチル225gを仕込み、窒素ガス雰囲気下、60°Cに昇温し、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.3gを入れ、8時間重合した。重合率はほぼ100重量%で、得られたポリマーの重量平均分子量は56万であつた。このポリマー溶液100gに、ペンタエリスリトールトリアクリレート12g、光重合開始剤として1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン（チバガイギー社製のイルガキユア-184）0.8gを均一に混合して、硬化型の感圧性接着剤の溶液を調製した。

【0025】この溶液を、厚さが50μmのポリエステルフィルム上に、乾燥後の厚さが40μmとなるように塗布し、140°Cで5分間乾燥して、硬化型の接着シートを作製した。高圧水銀ランプにより紫外線を1JKg/mm²の照射量で照射して硬化させたときの感圧性接着剤層の弾性率は、49Kg/mm²であつた。また、ポリエステルフィルムの弾性率は400Kg/mm²であつた。

【0026】つぎに、この接着シートを、実施例1の方法でシリコンウエハ上に形成しかつAsイオンを全面に注入したレジストパターンの全面に、室温で圧着して貼り付け、120°Cで3分間加温後、高圧水銀ランプで紫外線を1JKg/mm²の照射量で照射して硬化させた。その後、接着シートを剥離すると、レジスト材が一体に剥離除去された。シリコンウエハの表面を蛍光顕微鏡で観察したところ、ウエハ表面に付着残存するレジスト材は全く認められなかつた。

【0027】実施例5

1リットルの搅拌機付きフラスコに、2-エチルヘキシルアクリレート30g、メチルアクリレート30g、アクリル酸90g、メタノール225gを仕込み、窒素ガス雰囲気下、60°Cに昇温し、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.3gを入れ、8時間重合した。重合率はほぼ100重量%で、得られたポリマーの重量平均分子量は20万であつた。

【0028】このポリマーを含む溶液を感圧性接着剤の溶液とし、これを、厚さが50μmのポリエステルフィルムの上に、乾燥後の厚さが40μmとなるように塗布

し、140°Cで5分間乾燥して、非硬化型の接着シートを作製した。この接着シートの感圧性接着剤からなる層の弾性率は137Kg/mm²、ポリエステルフィルムの弾性率は400Kg/mm²であつた。

【0029】つぎに、この接着シートを、実施例1の方法でシリコンウエハ上に形成しかつAsイオンを全面に注入したレジストパターンの全面に、貼り付け、80°Cのホットプレート上に1分間のせて加熱したのち、室温（20°C）に戻した。その後、この接着シートを剥離すると、レジスト材が一体に剥離除去された。シリコンウエハの表面を蛍光顕微鏡で観察したところ、ウエハ表面に付着残存するレジスト材は全く認められなかつた。

【0030】比較例1

1リットルの搅拌機付きフラスコに、ブチルアクリレート142.9g、アクリル酸7.1g、酢酸エチル225gを仕込み、窒素ガス雰囲気下、60°Cに昇温し、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.3gを入れ、8時間重合した。重合率はほぼ100重量%で、得られたポリマーの重量平均分子量は70万であつた。

【0031】このポリマーを含む溶液を感圧性接着剤の溶液とし、これを、厚さが50μmのポリエステルフィルムの上に、乾燥後の厚さが40μmとなるように塗布し、140°Cで5分間乾燥して、非硬化型の接着シートを作製した。この接着シートの感圧性接着剤からなる層の弾性率は0.03Kg/mm²であつた。

【0032】つぎに、この接着シートを、実施例1の方法でシリコンウエハ上に形成しかつAsイオンを全面に注入したレジストパターンの全面に、室温（20°C）下、ハンドローラを用いて貼り付けた。その後、この接着シートを剥離してみたところ、レジスト材は全く剥離されなかつた。

【0033】比較例2

1リットルの搅拌機付きフラスコに、ブチルアクリレート70g、エチルアクリレート70g、アクリル酸10g、酢酸エチル225gを仕込み、窒素ガス雰囲気下、60°Cに昇温し、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.3gを入れ、8時間重合した。重合率はほぼ100重量%で、得られたポリマーの重量平均分子量は65万であつた。

【0034】このポリマーを含む溶液を感圧性接着剤の溶液とし、これを、厚さが50μmのポリエステルフィルムの上に、乾燥後の厚さが40μmとなるように塗布し、140°Cで5分間乾燥して、非硬化型の接着シートを作製した。この接着シートの感圧性接着剤からなる層の弾性率は0.06Kg/mm²であつた。

【0035】つぎに、この接着シートを、実施例1の方法でシリコンウエハ上に形成しかつAsイオンを全面に注入したレジストパターンの全面に、室温（20°C）下、ハンドローラを用いて貼り付けた。その後、この接着シートを剥離してみたところ、レジスト材は全く剥離

されなかつた。

【0036】比較例3

日東電工社製のセロハンテープNo. 29（感圧性接着剤からなる層の弾性率0.03Kg/mm²）を、実施例1の方法でシリコンウエハ上に形成しかつAsイオンを全面に注入したレジストパターンの全面に、室温（20℃）下、ハンドローラを用いて貼り付けた。その後、このセロハンテープを剥離してみたところ、レジスト材は

全く剥離されなかつた。

【0037】

【発明の効果】以上のように、本発明のレジストの除去方法とこれに用いる接着シート類によれば、物品上の不要となつたレジスト材を、イオン注入による表面層の変質などに左右されることなく、簡単かつ確実に除去できるから、半導体の製造工程や、その他液晶などの各種の分野に適用することができる。

フロントページの続き

| | | | | |
|----------------------------|-------|---------|--------------|---------|
| (51) Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 09 J 5/00 | J H B | 6921-4E | H 05 K 3/22 | Z |
| H 05 K 3/22 | | | H 01 L 21/30 | 5 7 2 Z |